

# BREVET D'INVENTION

P.V. n° 864.476

Classification internationale



N° 1.291.988

D 06 p

**Préparations tinctoriales stables et procédés de teinture.** (Invention : Urs LERCH, Ernest MERIAN et Otto SENN.)

Société dite : SANDOZ S. A. résidant en Suisse.

Demandé le 9 juin 1961, à 16<sup>h</sup> 23<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré par arrêté du 19 mars 1962.

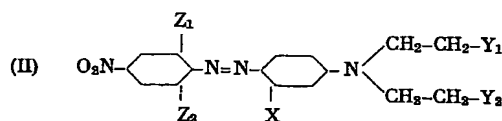
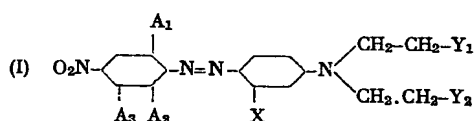
(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 17 de 1962.)

(Demande de brevet déposée en Suisse le 9 juin 1960, sous le n° 6.557/60, au nom de la demanderesse.)

On est souvent obligé de recourir à des mélanges de colorants de dispersion pour teindre des fibres de polyesters et des articles à base de ces fibres en nuances homogènes grises, brunes ou olive. Toutefois, des colorants jaunes, rouges et bleus solides à la lumière donnent, lorsqu'ils sont combinés, des teintures relativement peu solides à la lumière qui virent légèrement ou dont les solidités au plissage et à la sublimation laissent à désirer. C'est ainsi que presque tous les colorants jaunes connus mélangés à des colorants bleus sont plus ou moins détruits. Il est vrai que les colorants nitrés ne pré-

sentent pas cet inconvénient mais leur intensité est relativement faible et ne permet la réalisation que de nuances mode claires tandis que les mélanges de colorants qui renferment des colorants anthraquinoniques nitrés de couleur bleue virent au vert lors de l'exposition à la lumière.

La demanderesse a précisément trouvé que l'on peut éviter ces inconvénients lors de la teinture de fibres de polyester ou d'articles à base de ces fibres ainsi que d'acétate si on les teint, foularde ou imprime avec au moins un colorant de chacune des formules générales :



et



employés conjointement ou dans un ordre quelconque. Dans ces formules :

A<sub>1</sub> représente un atome de chlore ou de brome;

A<sub>2</sub> et A<sub>3</sub> représentent des atomes de chlore, de brome ou d'hydrogène, l'un d'eux devant être un atome d'hydrogène;

X représente un atome d'hydrogène, un groupe méthylique ou éthylique, un atome de chlore;

Y<sub>1</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical

alcoylique de bas poids moléculaire, un radical acétoxylique ou propionylique ou le groupe nitrilique;

Y<sub>2</sub> représente un radical acétoxylique ou propionyloxylique, un radical carboxyméthylique ou -éthylique ou le groupe nitrilique;

Z<sub>1</sub> représente un atome de chlore, un atome de brome, un groupe trifluorométhylique ou le groupe nitrilique;

Z<sub>2</sub> représente un atome d'hydrogène, ou un atome de chlore ou de brome lorsque Z<sub>1</sub> représente le groupe nitrilique;

R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> représentent des atomes d'hydrogène ou un radical alcoylique de bas poids moléculaire et

W représente un atome de chlore, de brome, un groupe alcoylique, hydroxyarylique ou alcoxyarylique, en particulier un groupe hydroxyphénylique ou alcoxyphénylique. Par « alcoylique » nous entendons ici et par la suite un groupe alcoylique de bas poids moléculaire, c'est-à-dire des radicaux alcoyliques avec jusqu'à 4 atomes de carbone et surtout avec 1 et 2 atomes de carbone.

Par fibres de polyester, nous entendons surtout les produits de la polycondensation linéaire d'acides dicarboxyliques aromatiques, par exemple d'acide téréphtalique et de glycols, en particulier d'éthylène-glycol, que l'on trouve dans le commerce sous les marques déposées de Térylène, Dacron, Tergal, Trévira, Diolène, Térital ou Téron (= Fortrel) ainsi que des polyesters modifiés comme le Vycron, le Kodel ou le Dacron 64. Quant à l'acétate de cellulose, il s'agit surtout de diacétate 2 1/2-acétate et de triacétate de cellulose.

On obtient des nuances brunes, grises et olive solides à la lumière, aux gaz de combustion, au frottement, au repassage, au plissage et à la sublimation. Par ailleurs, les teintures sont très solides au lavage et à la sueur, même en nuances corsées. Celles-ci sont unies grâce à la limite de saturation élevée des mélanges.

Ces préparations tinctoriales réservent dans une large mesure les fibres cellulosiques et les fibres animales qui se laissent d'ailleurs nettoyer facilement au cas où elles ont été salies au cours de la teinture. Naturellement, ces préparations tinctoriales peuvent contenir tous les additifs habituels comme des agents de coupage.

On obtient par exemple un mélange brun rouge lorsqu'on prend 50 à 70 parties d'un colorant répondant à la formule générale (I) avec :

15 à 35 parties d'un colorant répondant à la formule générale (II) avec :

10 à 20 parties d'un colorant répondant à la formule générale (III).

On obtient un mélange de colorants brun foncé lorsqu'on utilise :

40 à 60 parties d'un colorant répondant à la formule générale (I) avec :

12 à 35 parties d'un colorant répondant à la formule générale (II) et

20 à 35 parties d'un colorant répondant à la formule générale (III).

Enfin, on obtient un mélange gris lorsqu'on emploie :

35 à 45 parties d'un colorant répondant à la formule générale (I) avec :

5 à 15 parties d'un colorant répondant à la formule générale (II) et

45 à 60 parties d'un colorant répondant à la formule générale (III).

Les agents de dispersion anioniques sont particulièrement appropriés.

A. On peut utiliser par exemple les colorants suivants répondant à la formule générale (I) :

1° 4 - nitro - 2,6 - dichloro - 4' - (N - cyanéthyl - N - acétoxyéthyl) - amino - 1,1' - azobenzène;

2° 4 - nitro - 2,6 - dibromo - 4' - (N - cyanéthyl - N - acétoxyéthyl) - amino - 1,1' - azobenzène;

3° 4 - nitro - 2,6 - dichloro - 4' - (N - cyanéthyl - N - éthyl) - amino - 1,1' - azobenzène;

4° 4 - nitro - 2,6 - dibromo - 4' - (N - cyanéthyl - N - éthyl) - amino - 1,1' - azobenzène;

5° 4 - nitro - 2,6 - dichloro - 4' - (N,N - bis - cyanéthyl) - amino - 1,1' - azobenzène;

6° 4 - nitro - 2,6 - dichloro - 4' - (N,N - bis - acétoxyéthyl) - amino - 1,1' - azobenzène;

7° 4 - nitro - 2,6 - dibromo - 4' - (N,N - bis - acétoxyéthyl) - amino - 1,1' - azobenzène;

8° 4 - nitro - 2,6 - dichloro - 4' - (N,N - bis - propionyloxyéthyl) - amino - 1,1' - azobenzène;

9° 4 - nitro - 2,6 - dichloro - 4' - (N - cyanéthyl - N - carbométhoxyéthyl) - amino - 1,1' - azobenzène;

10° 4 - nitro - 2,6 - dibromo - 4' - (N - cyanéthyl - N - carbométhoxyéthyl) - amino - 1,1' - azobenzène;

11° 4 - nitro - 2,6 - dichloro - 2' - méthyl - 4' - (N - cyanéthyl - N - acétoxyéthyl) - amino - 1,1' - azobenzène;

12° 4 - nitro - 2,6 - dichloro - 2' - méthyl - 4' - (N,N - bis - acétoxyéthyl) - amino - 1,1' - azobenzène;

13° 4 - nitro - 2,6 - dichloro - 2' - méthyl - 4' - (N,N - bis - cyanéthyl) - amino - 1,1' - azobenzène;

14° 4 - nitro - 2,6 - dichloro - 4' - (N - cyanéthyl - N - carboéthoxyéthyl) - amino - 1,1' - azobenzène;

15° 4 - nitro - 2,6 - dichloro - 4' - (N - cyanéthyl - N - propionyloxyéthyl) - amino - 1,1' - azobenzène;

16° 4 - nitro - 2,5 - dichloro - 4' - (N - cyanéthyl - N - acétoxyéthyl) - amino - 1,1' - azobenzène;

17° 4 - nitro - 2,5 - dichloro - 4' - (N - cyanéthyl - N - éthyl) - amino - 1,1' - azobenzène;

18° 4 - nitro - 2,5 - dibromo - 4' - (N - cyanéthyl - N - éthyl) - amino - 1,1' - azobenzène;

B. Colorants répondant à la formule générale (II) pouvant être utilisés :

1° 4 - nitro - 2 - cyano - 4' - (N - cyanéthyl - N - acétoxyéthyl) - amino - 1,1' - azobenzène;

2° 4 - nitro - 2 - chloro - 4' - (N - cyanéthyl - N - acétoxyéthyl) - amino - 1,1' - azobenzène;

3° 4 - nitro - 2 - bromo - 4' - (N - cyanéthyl - N - acétoxyéthyl) - amino - 1,1' - azobenzène;

4° 4 - nitro - 2 - cyano - 6 - chloro - 4' - (N - cyanéthyl - N - acétoxyéthyl) - amino - 1,1' - azobenzène;

5° 4 - nitro - 2 - cyano - 6 - bromo - 4' - (N -

cyanéthyl - N - acétoxyéthyl) - amino - 1,1' - azobenzène;

6° 4 - nitro - 2 - cyano - 4' - (N - éthyl - N - cyanéthyl) - amino - 1,1' - azobenzène;

7° 4 - nitro - 2 - trifluorométhyl - 4' - (N - cyanéthyl - N - acétoxyéthyl) - amino - 1,1' - azobenzène;

8° 4 - nitro - 2 - cyano - 4' - (N,N - bis - cyanéthyl) - amino - 1,1' - azobenzène;

9° 4 - nitro - 2 - chloro - 4' - (N,N - bis - cyanéthyl) - amino - 1,1' - azobenzène;

10° 4 - nitro - 2 - trifluorométhyl - 4' - (N - éthyl - N - cyanéthyl) - amino - 1,1' - azobenzène;

11° 4 - nitro - 2 - cyano - 4' - (N - cyanéthyl - N - carbométhoxyéthyl) - amino - 1,1' - azobenzène;

12° 4 - nitro - 2 - bromo - 4' - (N - cyanéthyl - N - carbométhoxyéthyl) - amino - 1,1' - azobenzène;

13° 4 - nitro - 2 - chloro - 4' - (N - cyanéthyl - N - carbométhoxyéthyl) - amino - 1,1' - azobenzène;

14° 4 - nitro - 2 - cyano - 6 - chloro - 4' - (N - cyanéthyl - N - carbométhoxyéthyl) - amino - 1,1' - azobenzène;

15° 4 - nitro - 2 - cyano - 2' - méthyl - 4' - (N - cyanéthyl - N - carbométhoxyéthyl) - amino - 1,1' - azobenzène;

16° 4 - nitro - 2 - cyano - 2' - méthyl - 4' - (N - cyanéthyl - N - carboéthoxyéthyl) - amino - 1,1' - azobenzène;

17° 4 - nitro - 2 - cyano - 2' - méthyl - 4' - (N,N - bis - cyanéthyl) - amino - 1,1' - azobenzène;

18° 4 - nitro - 2 - cyano - 2' - méthyl - 4' - (N - éthyl - N - cyanéthyl) - amino - 1,1' - azobenzène;

19° 4 - nitro - 2 - cyano - 2' - méthyl - 4' - (N,N - bis - acétoxyéthyl) - amino - 1,1' - azobenzène;

20° 4 - nitro - 2 - cyano - 2' - méthyl - 4' - (N - cyanéthyl - N - propionyloxyéthyl) - amino - 1,1' - azobenzène;

21° 4 - nitro - 2 - chloro - 2' - méthyl - 4' - (N - cyanéthyl - N - acétoxyéthyl) - amino - 1,1' - azobenzène;

22° 4 - nitro - 2 - cyano - 4' - (N - cyanéthyl - N - butyl) - amino - 1,1' - azobenzène;

23° 4 - nitro - 2 - cyano - 2' - méthyl - 4' - (N - cyanéthyl - N - éthyl) - amino - 1,1' - azobenzène;

24° 4 - nitro - 2 - cyano - 6 - bromo - 4' - (N,N - bis - acétoxyéthyl) - amino - 1,1' - azobenzène.

1° 1 - amino - 2 - bromo - 4,8 - dihydroxy - 5 - méthylamino - anthraquinone;

2° 1 - amino - 2 - chloro - 4,8 - dihydroxy - 5 - méthylamino - anthraquinone;

3° 1 - amino - 2 - bromo - 4,8 - dihydroxy - 5 - éthylamino - anthraquinone;

4° 1,5 - diamino - 2 - bromo - 4,8 - dihydroxy - anthraquinone;

5° 1,5 - diamino - 2 - chloro - 4,8 - dihydroxy - anthraquinone;

6° 1,5 - diamino - 2 - (4' - éthoxy) - phényl - 4,8 - dihydroxy - anthraquinone;

7° 1,5 - diamino - 2 - (4' - méthoxy) - phényl - 4,8 - dihydroxy - anthraquinone;

8° 1,5 - diamino - 2 - (4' - hydroxy) - phényl - 4,8 - dihydroxy - anthraquinone;

9° Mélange technique de C6 et C8;

10° Mélange technique de C7 et C8;

11° 1,5 - diméthylamino - 2 - méthoxy - 4,8 - hydroxy - anthraquinone;

12° 1,5 - diéthylamino - 2 - éthoxy - 4,8 - dihydroxy - anthraquinone;

13° 1 - amino - 2 - méthoxy - 4,8 - dihydroxy - 5 - méthylamino - anthraquinone;

14° 1,5 - diamino - 2 - éthoxy - 4,8 - dihydroxy - anthraquinone.

Dans les exemples suivants, les parties s'entendent en poids et les températures en degrés centigrades.

*Exemple 1.* — On broie pendant quarante-huit heures dans un moulin à billes jusqu'à obtention d'une poudre fine 3,6 parties de 4-nitro-2,6-dichloro-4'-(N - cyanéthyl - N - acétoxy - éthyl) - amino - 1,1' - azobenzène, 2,25 parties de 4 - nitro - 2 - cyano - 4' - (N - cyan - éthyl - N - acétoxy - éthyl)-amino-1,1'-azobenzène, 1,45 partie de 1-amino-2 - bromo - 4,8 - dihydroxy - 5 - méthylamino - anthraquinone, 4 parties de dinaphtylméthanedisulfonate de sodium, 4 parties d'acétylsulfate de sodium et 5 parties de sulfate anhydre de sodium.

On empâte avec un peu d'eau 2,4 parties de la préparation tinctoriale ainsi obtenue puis on ajoute cette suspension à travers un tamis au bain de teinture monté avec 0,5 g/litre de laurylsulfonate. Le rapport de bain est de 1 : 40 mais il peut varier plus ou moins fortement. On introduit 100 parties de « Dacron », fibre de polyester, préalablement nettoyées entre 40 et 50 °C dans le bain, on monte lentement à l'ébullition et on teint pendant une à deux heures vers 95-100 °C après avoir ajouté 5 ml/litre d'une émulsion aqueuse d'un benzène chloré.

Ensuite, on rince la matière brun rougeâtre, on la savonne, on la rince à nouveau et on la sèche. Les teintures sont solides à la lumière, à la surteinture, au lavage, à l'eau, à l'eau de mer, à la sueur, aux gaz de combustion, à la sublimation, à la thermofixation et au plissage. Par ailleurs, on peut les ronger en blanc.

Si l'on remplace les 100 parties de « Dacron » par 100 parties d'un autre tissu de polyester comme le « Térital », le « Dralon », le « Trévira » ou le « Kodol », on obtient également des teintures brun rougeâtre douées des mêmes bonnes solidités.

On prépare de la façon suivante le 4-nitro-2,6-dichloro-4'-(N-cyanéthyl-N-acétoxy-éthyl) - amino - 1,1'-azobenzène qui a été utilisé :

On incorpore 83 parties de 2,6-dichloro-4-nitro-1-aminobenzène dans de l'acide nitrosylsulfurique préparé avec 450 parties d'acide sulfurique concentré et 28,5 parties de nitrite de sodium. On agite

le tout pendant quatre heures à la température ambiante, on verse la masse visqueuse dans 1 400 parties d'eau et 2 400 parties de glace puis on détruit l'acide nitrique en excès avec de l'acide amidosulfonique. A cette solution limpide de composé diazoïque, on ajoute une solution de 76 parties de N-cyanéthyl-N-oxyéthylaniline dans 50 parties d'un acide chlorhydrique à 30 % et 30 parties de glace. La copulation se fait instantanément. Après avoir agité la suspension de colorant pendant une heure, on la dilue avec 7 000 parties d'eau, on la filtre, on la neutralise par lavage et on la sèche.

On chauffe à l'ébullition pendant deux heures 50 parties du 2,6-dichloro-4-nitro-4'-(N-cyanéthyl-N-oxyéthyl)-amino-1,1'-azobenzène ainsi obtenu avec 200 parties d'anhydride acétique. Après refroidissement, on élimine les quelques impuretés par filtration puis on dilue le tourteau avec 750 parties d'alcool éthylique. Le colorant recristallise.

*Exemple 2.* — On broie à l'état humide pendant quarante-huit heures dans un moulin à billes 4 parties de 4-nitro-2,6-dichloro-4'-(N-cyanéthyl-N-acétoxyéthyl)-amino-1,1'-azobenzène, 0,9 partie de 4-nitro-2-cyano-4'-(N-cyanéthyl-N-acétoxyéthyl)-amino-1,1'-azobenzène, 4,5 parties de 1,5-diamino-2-bromo-4,8-dihydroxyanthraquinone, 10 parties de lessive sulfite et 80 parties d'eau. On sèche cette pâte par pulvérisation. On prépare un bain de teinture entre 40 et 50 °C avec 1 partie de la préparation tinctoriale ainsi obtenue puis on y introduit 100 parties de « Térylène » (marque déposée), fibre de polyester, préalablement nettoyées. On chauffe lentement le bain puis on teint environ trente minutes sous pression statique entre 120 et 130 °C. Après rinçage, savonnage, nouveau rinçage et séchage, on obtient des teintures gris bleu douées de solidités semblables à celles réalisées avec le mélange de colorants de l'exemple 1.

*Exemple 3.* — On mélange 5,7 parties de 4-nitro-2,6-dichloro-4'-(N-cyanéthyl-N-acétoxy-

éthyl)-amino-1,1'-azobenzène, 1,6 partie de 4-nitro-2-cyano-4'-(N-éthyl-N-cyanéthyl)-amino-1,1'-azobenzène et 2,6 parties d'un mélange technique de 1,5-diamino-2-(4'-hydroxy)-phénoxy-4,8-dihydroxy-anthraquinone et 1,5-diamino-2-(4'-éthoxy)-phényl-4,8-dihydroxy-anthraquinone sous forme de tourteau de filtration humide, 10 parties d'huile pour rouge turc et suffisamment d'eau pour obtenir en tout 200 parties. Au bout de deux heures, on mélange 4 parties de cette pâte avec 5 parties de 2-hydroxy-1,1'-diphényle et 2 000 parties d'eau. On introduit dans ce bain entre 40 et 50 °C 100 parties de « Tergal » (marque déposée), fibre de polyester, on teint une heure à l'ébullition et termine par un rinçage. On obtient des teintures brun foncé douées de solidités remarquables. Le tissu est teint à cœur.

*Exemple 4.* — On broie pendant quarante-huit heures dans un moulin à billes 4,8 parties de 4-nitro-2,6-dichloro-4'-(N-cyanéthyl)-N-acétoxyéthyl)-amino-1,1'-azobenzène, 1 partie de 4-nitro-2-cyano-4'-(N-éthyl-N-cyanéthyl)-amino-1,1'-azobenzène, 1,1 partie d'un mélange technique de 1,5-diamino-2-(4'-hydroxy)-phényl-4,8-dihydroxy-anthraquinone et 1,5-diamino-2-(4'-éthoxy)-phényl-4,8-dihydroxy-anthraquinone, 38 parties de dinaphtylméthanedisulfonate de sodium et 530 parties d'eau. On mélange la solution colloïdale ainsi obtenue avec 25 parties de n-butanol dioxéthyle et 400 parties de carboxyméthylcellulose à 6 %.

Cette pâte d'impression convient très bien à l'impression vigoureuse du peigné de polyester, comme le « Diolène » (marque déposée). L'impression se fait au moyen de deux rouleaux (pouvoir couvrant 78 %) puis on vaporise vers 115-120 °C sans séchage intermédiaire. On obtient des impressions brun rougeâtre douées de bonnes solidités.

Le tableau suivant renferme d'autres mélanges que l'on peut obtenir selon les données des exemples 1 à 4.

TABLEAU I

Exemple	Colorant de formule I (I)	Colorant de formule II (II)	Colorant de formule III (III)	Nuance sur polyester
5.....	50 parties A <sub>1</sub>	32 parties B <sub>4</sub>	20 parties C <sub>1</sub>	Brun rouge
6.....	50 " A <sub>1</sub>	30 " B <sub>11</sub>	20 " C <sub>1</sub>	Idem
7.....	50 " A <sub>1</sub>	32 " B <sub>15</sub>	20 " C <sub>1</sub>	Idem
8.....	50 " A <sub>1</sub>	32 " B <sub>1</sub>	18 " C <sub>9</sub>	Idem
9.....	50 " A <sub>1</sub>	13 " B <sub>6</sub>	10,5 " C <sub>10</sub>	Idem
10.....	50 " A <sub>2</sub>	32 " B <sub>1</sub>	18 " C <sub>9</sub>	Idem
11.....	50 " A <sub>2</sub>	30 " B <sub>11</sub>	20 " C <sub>1</sub>	Idem
12.....	50 " A <sub>2</sub>	32 " B <sub>15</sub>	20 " C <sub>4</sub>	Idem
13.....	60 " A <sub>3</sub>	30 " B <sub>2</sub>	18 " C <sub>9</sub>	Idem
14.....	60 " A <sub>3</sub>	30 " B <sub>3</sub>	18 " C <sub>9</sub>	Idem
15.....	60 " A <sub>4</sub>	32 " B <sub>4</sub>	20 " C <sub>2</sub>	Idem
16.....	65 " A <sub>5</sub>	23 " B <sub>5</sub>	12 " C <sub>4</sub>	Idem

Exemple	Colorant de formule I (I)	Colorant de formule II (II)	Colorant de formule III (III)	Nuance sur polyester
17.....	50 parties A <sub>6</sub>	30 parties B <sub>7</sub>	20 parties C <sub>3</sub>	Brun rouge
18.....	50 " A <sub>7</sub>	30 " B <sub>8</sub>	20 " C <sub>3</sub>	Idem
19.....	50 " A <sub>8</sub>	30 " B <sub>9</sub>	20 " C <sub>4</sub>	Idem
20.....	55 " A <sub>9</sub>	30 " B <sub>10</sub>	20 " C <sub>4</sub>	Idem
21.....	55 " A <sub>10</sub>	30 " B <sub>12</sub>	20 " C <sub>5</sub>	Idem
22.....	50 " A <sub>11</sub>	32 " B <sub>11</sub>	20 " C <sub>6</sub>	Idem
23.....	50 " A <sub>12</sub>	30 " B <sub>13</sub>	15 " C <sub>7</sub>	Idem
24.....	50 " A <sub>13</sub>	35 " B <sub>14</sub>	20 " C <sub>8</sub>	Idem
25.....	50 " A <sub>14</sub>	35 " B <sub>16</sub>	15 " C <sub>9</sub>	Idem
26.....	50 " A <sub>15</sub>	35 " B <sub>17</sub>	18 " C <sub>10</sub>	Idem
27.....	50 " A <sub>16</sub>	35 " B <sub>18</sub>	18 " C <sub>10</sub>	Idem
28.....	50 " A <sub>17</sub>	35 " B <sub>19</sub>	18 " C <sub>10</sub>	Idem
29.....	50 " A <sub>12</sub>	25 " B <sub>20</sub>	18 " C <sub>10</sub>	Idem
30.....	50 " A <sub>1</sub>	35 " B <sub>21</sub>	18 " C <sub>10</sub>	Idem
31.....	50 " A <sub>3</sub>	20 " B <sub>22</sub>	18 " C <sub>10</sub>	Idem
32.....	50 " A <sub>17</sub>	20 " B <sub>23</sub>	18 " C <sub>10</sub>	Idem
33.....	50 " A <sub>17</sub>	13 " B <sub>6</sub>	10,5 " C <sub>10</sub>	Idem
34.....	50 " A <sub>13</sub>	13 " B <sub>6</sub>	10,5 " C <sub>10</sub>	Idem
35.....	50 " A <sub>15</sub>	35 " B <sub>16</sub>	15 " C <sub>11</sub>	Idem
36.....	50 " A <sub>1</sub>	13,5 " B <sub>6</sub>	22 " C <sub>10</sub>	Brun foncé
37.....	50 " A <sub>1</sub>	20 " B <sub>4</sub>	30 " C <sub>1</sub>	Idem
38.....	50 " A <sub>1</sub>	20 " B <sub>11</sub>	30 " C <sub>1</sub>	Idem
39.....	50 " A <sub>1</sub>	22 " B <sub>15</sub>	30 " C <sub>1</sub>	Idem
40.....	50 " A <sub>1</sub>	22 " B <sub>1</sub>	30 " C <sub>9</sub>	Idem
41.....	50 " A <sub>2</sub>	16 " B <sub>1</sub>	30 " C <sub>10</sub>	Idem
42.....	50 " A <sub>2</sub>	15 " B <sub>11</sub>	30 " C <sub>1</sub>	Idem
43.....	50 " A <sub>2</sub>	16 " B <sub>15</sub>	30 " C <sub>4</sub>	Idem
44.....	50 " A <sub>3</sub>	15 " B <sub>2</sub>	25 " C <sub>9</sub>	Idem
45.....	50 " A <sub>3</sub>	15 " B <sub>3</sub>	25 " C <sub>10</sub>	Idem
46.....	50 " A <sub>4</sub>	17 " B <sub>4</sub>	32 " C <sub>3</sub>	Idem
47.....	50 " A <sub>6</sub>	15 " B <sub>7</sub>	35 " C <sub>3</sub>	Idem
48.....	50 " A <sub>7</sub>	15 " B <sub>8</sub>	33 " C <sub>3</sub>	Idem
49.....	50 " A <sub>8</sub>	15 " B <sub>9</sub>	30 " C <sub>4</sub>	Idem
50.....	50 " A <sub>9</sub>	15 " B <sub>10</sub>	30 " C <sub>4</sub>	Idem
51.....	50 " A <sub>10</sub>	15 " B <sub>12</sub>	30 " C <sub>6</sub>	Idem
52.....	50 " A <sub>11</sub>	15 " B <sub>11</sub>	25 " C <sub>6</sub>	Idem
53.....	50 " A <sub>12</sub>	15 " B <sub>13</sub>	20 " C <sub>7</sub>	Idem
54.....	50 " A <sub>13</sub>	17 " B <sub>17</sub>	30 " C <sub>9</sub>	Idem
55.....	50 " A <sub>14</sub>	17 " B <sub>16</sub>	20 " C <sub>9</sub>	Idem
56.....	50 " A <sub>15</sub>	17 " B <sub>17</sub>	22 " C <sub>10</sub>	Idem
57.....	50 " A <sub>16</sub>	17 " B <sub>18</sub>	22 " C <sub>10</sub>	Idem
58.....	50 " A <sub>17</sub>	17 " A <sub>19</sub>	22 " C <sub>10</sub>	Idem
59.....	50 " A <sub>12</sub>	17 " B <sub>20</sub>	22 " C <sub>10</sub>	Idem
60.....	50 " A <sub>1</sub>	17 " B <sub>21</sub>	22 " C <sub>10</sub>	Idem
61.....	50 " A <sub>3</sub>	12 " B <sub>22</sub>	22 " C <sub>10</sub>	Idem
62.....	50 " A <sub>17</sub>	12 " B <sub>23</sub>	22 " C <sub>10</sub>	Idem
63.....	50 " A <sub>12</sub>	13,5 " B <sub>6</sub>	22 " C <sub>10</sub>	Idem
64.....	50 " A <sub>17</sub>	13,5 " B <sub>6</sub>	22 " C <sub>10</sub>	Idem
65.....	50 " A <sub>5</sub>	17 " B <sub>5</sub>	22 " C <sub>4</sub>	Idem
66.....	50 " A <sub>11</sub>	15 " B <sub>11</sub>	35 " C <sub>13</sub>	Idem
67.....	50 " A <sub>1</sub>	12,8 " B <sub>6</sub>	61 " C <sub>10</sub>	Grise
68.....	50 " A <sub>1</sub>	17 " B <sub>4</sub>	65 " C <sub>1</sub>	Idem
69.....	50 " A <sub>1</sub>	17 " B <sub>11</sub>	65 " C <sub>1</sub>	Idem
70.....	50 " A <sub>1</sub>	18 " B <sub>15</sub>	65 " C <sub>1</sub>	Idem
71.....	50 " A <sub>1</sub>	18 " B <sub>1</sub>	65 " C <sub>10</sub>	Idem
72.....	50 " A <sub>2</sub>	18 " B <sub>1</sub>	65 " C <sub>9</sub>	Idem
73.....	50 " A <sub>2</sub>	15 " B <sub>11</sub>	65 " C <sub>1</sub>	Idem
74.....	50 " A <sub>2</sub>	15 " B <sub>16</sub>	65 " C <sub>4</sub>	Idem
75.....	50 " A <sub>3</sub>	14 " B <sub>2</sub>	60 " C <sub>9</sub>	Idem
76.....	50 " A <sub>3</sub>	14 " B <sub>3</sub>	62 " C <sub>10</sub>	Idem
77.....	50 " A <sub>4</sub>	15 " B <sub>4</sub>	65 " C <sub>3</sub>	Idem
78.....	50 " A <sub>6</sub>	13 " B <sub>7</sub>	65 " C <sub>3</sub>	Idem
79.....	50 " A <sub>7</sub>	12 " B <sub>8</sub>	65 " C <sub>3</sub>	Idem
80.....	50 " A <sub>8</sub>	12 " B <sub>9</sub>	60 " C <sub>4</sub>	Idem

Exemples	Colorant de formule I (I)	Colorant de formule II (II)	Colorant de formule III (III)	Nuance sur polyester
81.....	50 parties A <sub>9</sub>	12 parties B <sub>10</sub>	60 parties C <sub>4</sub>	Grise
82.....	50 " A <sub>12</sub>	12 " B <sub>13</sub>	60 " C <sub>7</sub>	Idem
83.....	50 " A <sub>14</sub>	14 " B <sub>16</sub>	60 " C <sub>9</sub>	Idem
84.....	50 " A <sub>15</sub>	14 " B <sub>17</sub>	64 " C <sub>10</sub>	Idem
85.....	50 " A <sub>16</sub>	14 " A <sub>18</sub>	64 " C <sub>10</sub>	Idem
86.....	50 " A <sub>17</sub>	14 " A <sub>19</sub>	62 " C <sub>10</sub>	Idem
87.....	50 " A <sub>12</sub>	14 " B <sub>20</sub>	60 " C <sub>10</sub>	Idem
88.....	50 " A <sub>1</sub>	14 " B <sub>21</sub>	61 " C <sub>10</sub>	Idem
89.....	50 " A <sub>3</sub>	12 " B <sub>22</sub>	62 " C <sub>10</sub>	Idem
90.....	50 " A <sub>17</sub>	12 " B <sub>23</sub>	62 " C <sub>10</sub>	Idem
91.....	50 " A <sub>17</sub>	13,5 " B <sub>6</sub>	62 " C <sub>10</sub>	Idem
92.....	50 " A <sub>12</sub>	13,5 " B <sub>6</sub>	60 " C <sub>10</sub>	Idem
93.....	50 " A <sub>6</sub>	12 " B <sub>6</sub>	60 " C <sub>4</sub>	Idem
94.....	50 " A <sub>10</sub>	12 " B <sub>12</sub>	65 " C <sub>5</sub>	Idem
95.....	50 " A <sub>11</sub>	12 " B <sub>11</sub>	60 " C <sub>6</sub>	Idem
96.....	50 " A <sub>13</sub>	12 " B <sub>17</sub>	65 " C <sub>8</sub>	Idem
97.....	50 " A <sub>6</sub>	13 " B <sub>7</sub>	65 " C <sub>13</sub>	Idem
98.....	50 " A <sub>13</sub>	12 " B <sub>13</sub>	60 " C <sub>14</sub>	Idem

Les mélanges suivants donnent des teintures particulièrement bonnes :

50-70 parties A<sub>1</sub>, 15-35 parties B<sub>6</sub> et 10-20 parties C<sub>10</sub>;

50-70 parties A<sub>12</sub>, 15-35 parties B<sub>13</sub> et 10-20 parties C<sub>7</sub>;

50-70 parties A<sub>17</sub>, 15-35 parties B<sub>19</sub> et 10-20 parties C<sub>10</sub>;

40-60 parties A<sub>1</sub>, 12-35 parties B<sub>6</sub> et 20-35 parties C<sub>10</sub>;

40-60 parties A<sub>12</sub>, 12-35 parties B<sub>20</sub> et 20-35 parties C<sub>10</sub>;

40-60 parties A<sub>17</sub>, 12-35 parties B<sub>23</sub> et 20-35 parties C<sub>10</sub>;

35-45 parties A<sub>1</sub>, 5-15 parties B<sub>6</sub> et 45-60 parties C<sub>10</sub>;

35-45 parties A<sub>12</sub>, 5-15 parties B<sub>13</sub> et 45-60 parties C<sub>7</sub>;

35-45 parties A<sub>17</sub>, 5-15 parties B<sub>23</sub> et 45-60 parties C<sub>10</sub>.

*Exemple 99.* — On mélange une fine suspension aqueuse de 17 parties du mélange de colorants utilisé dans l'exemple 1, 48 parties de dinaphtylméthanedisulfonate de sodium et 25 parties de butylcarbitol dans 50 parties d'eau avec 500 parties de gomme cristallisée 1 : 2, 30 parties de glycérine et 320 parties d'eau. Cette pâte est imprimée selon le procédé habituel. On vaporise ensuite l'impression sous 1 : 5 à 1,7 atmosphère, on la rince et on la savonne. On obtient ainsi sur triacétate des impressions brun rouge très nettes et extrêmement solides.

*Exemple 100.* — On mélange une fine suspension aqueuse de 15 parties du mélange de colorants utilisé dans l'exemple 4, 35 parties de dinaphtylméthanedisulfonate de sodium et 2 parties d'algi-

nate avec 1 000 parties d'eau. On foularde un tissu de polyester avec ce bain selon le mode usuel à des températures comprises entre 20 et 70 °C, on le sèche à l'air entre 60 et 100 °C, on le traite en chaleur sèche pendant trente à quatre-vingt-dix secondes entre 180 et 220 °C, on le rince et on le savonne. On obtient des teintures unies brun rougeâtre douées de bonnes solidités.

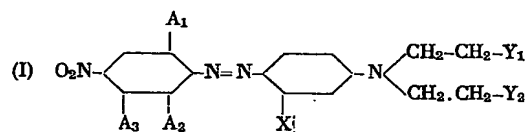
*Exemple 101.* — On teint selon le mode habituel 100 parties d'acétate avec 1,3 partie d'une préparation tinctoriale comportant 30 % de 4-nitro-2,6-dichloro-4'-(N-cyanéthyl-N-acétoxy-éthyl)-amino-1,1'-azobenzène, 0,8 partie d'une préparation tinctoriale comportant 25 % de 4-nitro-2-cyano-4'-(N-cyanéthyl-N-acétoxy-éthyl)-amino-1,1'-azobenzène et 0,3 partie d'une préparation tinctoriale comportant 30 % de 1,5-diamino-2-bromo-4,8-dihydroxy-anthraquinone. On obtient des nuances brun rouge douées de bonnes solidités.

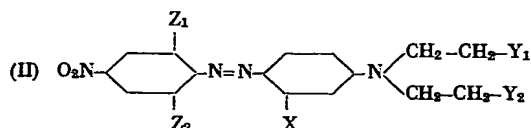
#### RÉSUMÉ

La présente invention comprend notamment :

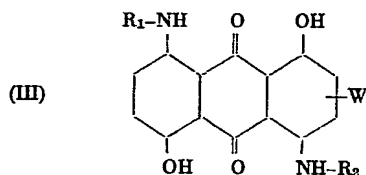
1° A titre de produits industriels nouveaux :

a. Des préparations tinctoriales stables contenant au moins un colorant de chacune des formules générales :





et



dans lesquelles :

A<sub>1</sub> représente un atome de chlore ou de brome;A<sub>2</sub> et A<sub>3</sub> représentent des atomes de chlore, de brome ou d'hydrogène, l'un d'eux devant être un atome d'hydrogène;

X représente un atome d'hydrogène, un groupe méthylique ou éthylique, un atome de chlore;

Y<sub>1</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical alcoylique de bas poids moléculaire, un radical acétoxylique ou propionyloxylique ou le groupe nitrilique;Y<sub>2</sub> représente un radical acétoxylique ou propionyloxylique, un radical carboxyméthylique ou -éthylique ou le groupe nitrilique;Z<sub>1</sub> représente un atome de chlore, un atome de brome, un groupe trifluorométhylique ou le groupe nitrilique;Z<sub>2</sub> représente un atome d'hydrogène, ou un atome de chlore ou de brome lorsque Z<sub>1</sub> représente le groupe nitrilique;R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> représentent des atomes d'hydrogène ou un radical alcoylique de bas poids moléculaire et W représente un atome de chlore, de brome, un groupe alcoylique, hydroxyarylique ou alcoxyarylique;b. Des préparations selon 1<sup>o</sup>, a., contenant :

50 à 70 parties d'un colorant répondant à la formule générale (I) avec :

15 à 35 parties d'un colorant répondant à la formule générale (II) et

10 à 20 parties d'un colorant répondant à la formule (III);

c. Des préparations selon 1<sup>o</sup>, a., contenant :

40 à 60 parties d'un colorant répondant à la formule générale (I) avec :

12 à 35 parties d'un colorant répondant à la formule générale (II) et

20 à 35 parties d'un colorant répondant à la formule générale (III);

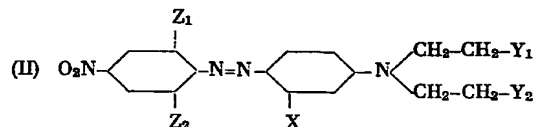
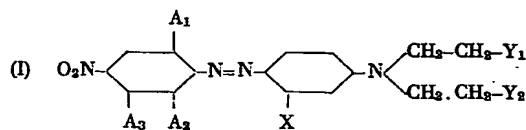
d. Des préparations selon 1<sup>o</sup>, a., contenant :

35 à 45 parties d'un colorant répondant à la formule générale (I) avec :

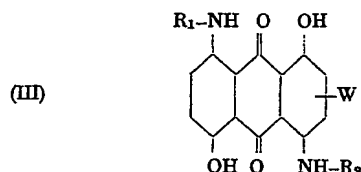
5 à 15 parties d'un colorant répondant à la formule générale (II) et

45 à 60 parties d'un colorant répondant à la formule générale (III);

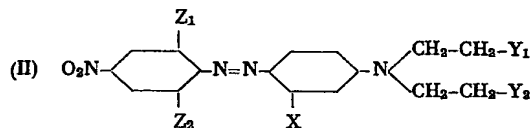
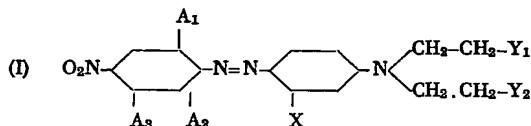
e. Les fibres de polyesters ou d'acétate ou les articles à base de ces fibres teints, foulardés ou imprimés avec au moins un colorant de chacune des formules générales :



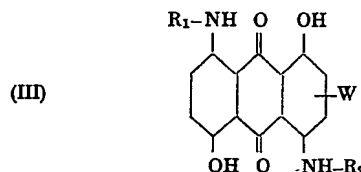
et



employés conjointement ou dans un ordre quelconque;

2<sup>o</sup> Procédé pour la teinture de fibres de polyesters ou d'acétate ou d'articles à base de ces fibres, qui consiste à les teindre, les foularder ou les imprimer avec au moins un colorant de chacune des formules générales :

et



employés conjointement ou dans un ordre quelconque, dans lesquelles :

A<sub>1</sub> représente un atome de chlore ou de brome;

A<sub>2</sub> et A<sub>3</sub> représentent des atomes de chlore, de brome ou d'hydrogène, l'un d'eux devant être un atome d'hydrogène;

X représente un atome d'hydrogène, un groupe méthylique ou éthylique, un atome de chlore;

Y<sub>1</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical alcoylique de bas poids moléculaire, un radical acétoxylique ou propionyloxylique ou le groupe nitrilique;

Y<sub>2</sub> représente un radical acétoxylique ou propionyloxylique, un radical carboxyméthylique ou éthylique ou le groupe nitrilique;

Z<sub>1</sub> représente un atome de chlore, un atome de

brome, un groupe trifluorométhylique ou le groupe nitrilique;

Z<sub>2</sub> représente un atome d'hydrogène, ou un atome de chlore ou de brome lorsque Z<sub>1</sub> représente le groupe nitrilique;

R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> représentent des atomes d'hydrogène ou un radical alcoylique de bas poids moléculaire et,

W représente un atome de chlore, de brome, un groupe alcoxylique, hydroxyarylique ou alcoxyarylique.

Société dite : SANDOZ S. A.

Par procuration :

J. CASANOVA (Cabinet ARMENGAUD jeune)